

Fiche n°1:	DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX PROFESSEURS
-------------------	--

Sujet : Étude de la cinétique d'une réaction par spectrophotométrie

Avertissement : ce sujet a été construit à partir d'expériences réalisées avec les spectrophotomètres Pierron et Secoman. Il est impératif de faire des essais avec le spectrophotomètre du laboratoire (on peut éventuellement changer la longueur d'onde à laquelle on travaille).

La réaction étudiée est la réduction des ions permanganate par l'acide oxalique (ou éthanedioïque). Le suivi de la réaction se fait en utilisant un spectrophotomètre. On lit l'absorbance toute les 30 s. Le candidat dispose, dans une pochette plastique sur la paillasse, de la courbe indiquant la variation de l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium en fonction de sa concentration, à la longueur d'onde choisie pour l'étude. On lui demande au préalable de vérifier si les conditions de l'expérience sont bien conformes à la courbe d'étalonnage.

Remarques et conseils sur la préparation du poste de travail :

Il est conseillé de donner au candidat une fiche simplifiée d'utilisation du spectrophotomètre (si possible la fiche de l'appareil qu'il a utilisée pendant les séances de TP).

Faire la courbe d'étalonnage avant l'épreuve, à partir de la même solution que celle que l'élève utilisera. On démarrera l'étalonnage à partir d'une solution de concentration $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et on procédera à des dilutions jusqu'à une concentration de $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La cinétique de la réaction dépend de façon sensible de la température. Si, lors des essais, le tracé de la courbe demande plus de 10 minutes, prévoir de mettre les solutions dans un cristalliseur contenant de l'eau à 25°C avant de les mettre sur la paillasse du candidat.

Remarques et conseils sur le déroulement de l'épreuve :

Le candidat doit faire appel à un évaluateur deux fois au cours de l'épreuve :

- une première fois pour contrôler que les conditions de l'expérience qu'il réalise sont bien celles de la courbe d'étalonnage. Lors de cet appel, l'élève devra montrer qu'il se sert correctement du spectrophotomètre. Si ce n'est pas le cas, le professeur lui montrera comment l'utiliser pour la suite de l'expérience. L'élève n'aura pas, bien sûr, les points du barème correspondant à l'utilisation correcte de l'appareil, mais il pourra poursuivre.

- une deuxième fois lors de la mise en route de l'expérience ; lors de cette phase un peu délicate, on vérifiera que le candidat obéit bien aux consignes de la fiche d'énoncé. On observera ensuite le candidat pour l'une ou l'autre des mesures pour vérifier s'il organise bien son activité afin d'effectuer la mesure à l'instant demandé.

**Fiche n°2 : LISTE DU MATERIEL DESTINÉE AUX PROFESSEURS
ET AU PERSONNEL DE LABORATOIRE**
Sujet : Étude de la cinétique d'une réaction par spectrophotométrie
Pour un poste de travail :

- deux éprouvettes de 10 mL
- une éprouvette de 50 mL
- une pipette jaugée de 10 mL
- une pipette graduée de 2 mL
- une poire à pipeter ou tout autre système
- deux béchers de 100 mL

- un spectrophotomètre et sa fiche d'utilisation
- la courbe d'étalonnage dans une pochette plastique
- des cuves

- un agitateur magnétique
- un chronomètre

- du papier millimétré à coller sur la feuille

- une pissette d'eau distillée
- un flacon de 50 mL contenant une solution de permanganate de potassium de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ et étiqueté
- un flacon de 50 mL contenant une solution d'acide éthanedioïque de concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et étiqueté
- un flacon de 50 mL contenant une solution d'acide sulfurique molaire et étiqueté

- un flacon portant la mention "solution de référence" et sa composition :
 - pour fabriquer la solution de référence, on utilise les proportions suivantes :
 - 10 mL de solution d'acide éthanedioïque à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 - 1,5 mL de solution d'acide sulfurique molaire
 - 10 mL d'eau distillée
 - chaque élève n'utilisera que 3 ou 4 mL de solution (de quoi remplir une cuve)

Pour huit postes de travail :

Prévoir 500 mL de solution de permanganate de potassium $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$
 500 mL de solution d'acide éthanedioïque $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 100 mL de solution d'acide sulfurique molaire
 100 mL de solution de référence

Fiche n°3 : ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

Sujet : Étude de la cinétique d'une réaction par spectrophotométrie**But de la manipulation:**

On veut étudier l'évolution de la réaction de réduction des ions permanganate par l'acide oxalique (ou éthanedioïque) au cours du temps. L'équation bilan de cette réaction est la suivante : $2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{CO}_2$

On utilise un spectrophotomètre qui permet de mesurer, pour une longueur d'onde de 530 nm, l'absorbance de la solution toutes les 30 s à partir de l'instant de mise en présence des réactifs.

On dispose de la courbe donnant l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium en fonction de sa concentration pour une longueur d'onde de 530 nm.

Travail à effectuer:

Ce sujet est accompagné d'une feuille de réponse individuelle sur laquelle vous devez consigner tous vos résultats.

1- Préparation des réactifs :

- dans un bécher verser 10 mL de solution S de permanganate de potassium de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ et 1,5 mL d'acide sulfurique à 1 mol. L^{-1} . Ces volumes de réactifs seront prélevés avec une pipette convenablement choisie.

- préparer dans une éprouvette graduée, 10 mL de solution d'acide éthanedioïque de concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.

2- Étude des conditions initiales de l'expérience : On se propose de vérifier que la concentration de la solution de permanganate de potassium en début de réaction est située dans le domaine de la courbe d'étalonnage :

Dans le mélange réactionnel que vous allez étudier au spectrophotomètre, la solution S de permanganate est environ diluée deux fois ; en utilisant une éprouvette graduée, fabriquer une solution S' deux fois moins concentrée que la solution S de permanganate de potassium.

!!! Faire appel à un membre du jury et mesurer devant lui la valeur de l'absorbance de la solution S'. Pour les mesures au spectrophotomètre, on utilisera comme solution de référence tout au long de la manipulation la solution placée dans le flacon "solution de référence" et on travaillera à la longueur d'onde de 530 nm.

3- Mélange des réactifs et déclenchement du chronomètre :

!!! Faites appel à un membre du jury pour réaliser devant lui la mise en route de l'expérience.

Placer le bécher contenant le mélange (10 mL de la solution S de permanganate de potassium et 1,5 mL de solution d'acide sulfurique) sur un agitateur magnétique. A l'instant du déclenchement du chronomètre verser la solution d'acide éthanedioïque dans le bécher. Laisser quelques secondes le mélange sur l'agitateur magnétique puis prélever rapidement un peu de mélange réactionnel dans une cuve que l'on placera dans le spectrophotomètre. La première mesure d'absorbance sera faite au bout de une minute. On fera ensuite les mesures toutes les 30 s jusqu'à la fin de l'expérience. Les valeurs de l'absorbance seront reportées sur la courbe de la fiche réponse.

4- Exploitation de la courbe :

- Comment évolue la vitesse de disparition des ions permanganate au cours du temps ? Mettre en évidence cette propriété par des tracés sur la courbe.

- En utilisant les deux courbes (la courbe d'étalonnage et celle que vous avez tracée), déterminer le temps de demi-réaction et la concentration en ions permanganate du milieu réactionnel à cet instant.

Établissement :

C 17

Ville :

Fiche n°4 : RÉPONSE DU CANDIDAT

Sujet : Étude de la cinétique d'une réaction par spectrophotométrie
DOCUMENT A COMPLETER PENDANT L'ÉPREUVE ET A RENDRE AU JURY EN
SORTANT DE LA SALLE D'EXAMEN.

Nom:

Prénom:

Numéro du candidat:

Classe:

Manipulation /12

Fiche réponse /8

Note proposée:
/20

Réponses à la question 2 : Vérification que les conditions de l'expérience correspondent à celles du tracé de la courbe d'étalonnage :

- Valeur de l'absorbance de la solution S' relevée sur le spectrophotomètre : $A(S') =$
- Est-on dans le domaine de la courbe d'étalonnage pour ce point ?

Réponses à la question 3 : Reporter les valeurs de l'absorbance sur le graphique ci-dessous :

*On collera ici un morceau de papier millimétré;
L'échelle est donnée au candidat*

Réponses à la question 4 : Exploitation de la courbe.

41- Mettre en évidence sur le graphique ci dessus des tracés qui permettent de rendre compte de la vitesse de disparition des ions permanganate au cours de l'expérience.

42- Sans faire de calcul, dire comment varie cette vitesse au cours du temps :

43- En extrapolant le tracé ci dessus, déduire l'absorbance à l'instant $t = 0$

$A(\text{ pour } t=0) =$

En utilisant les deux courbes (la courbe d'étalonnage et celle que vous venez de tracer), déterminer le temps de demi réaction et la concentration en ions permanganate du milieu réactionnel à cet instant.

temps de demi- réaction :

concentration en ion permanganate de la solution :

44- On a pris soin de vérifier que les conditions de début d'expérience étaient dans le domaine de la courbe d'étalonnage. Pourquoi peut-on penser qu'au cours de l'évolution de la réaction, cette condition reste satisfaite ? L'est-elle jusqu'à la fin de l'expérience?

Signature du candidat:

Nom de l'évaluateur:

Signature :

FICHE n°5: Grille d'observation pendant la séance destinée au professeur**Sujet: Etude de la cinétique d'une réaction par spectrophotométrie**

GRILLE D'OBSERVATION (Pour un suivi de 4 postes)	POSTE 1 Nom: N°:	POSTE 2 Nom: N°:	POSTE 3 Nom: N°:	POSTE 4 Nom: N°:
PIPETTE 3 points				
Pipetage à partir d'une petite quantité préalablement versée dans un bécher, rinçage de la pipette avec la solution à prélever				
Utilisation d'un système de pipetage (propipette...)				
Pipetage correct				
Démontage du système de pipetage				
PHMETRIE et DISPOSITIF DE DOSAGE				
Étalonnage du pH-mètre				
Rinçage des électrodes				
Immersion des électrodes				
Agitation du mélange 0,5 points				
Agencement correct de la burette au dessus du bécher				
Utilisation du papier pH				
ÉPROUVETTE 2 points				
Choix pertinent de l'éprouvette à utiliser				
Lecture correcte du niveau (pas d'erreur de parallaxe)				
SPECTROPHOTOMÈTRE 5 points				
utilisation correcte de l'appareil				
manipulation des cuves: remplissage et préhension				
organisation du démarrage de l'expérience				
capacité à faire la lecture à l'instant demandé				
ORGANISATION DE LA PAILLASSE 1 point				
Repérage correct des récipients contenant les solutions (au moyen de crayons à verre ou d'étiquettes)				
Zone de travail bien dégagée				
Flacons rebouchés				
UTILISATION DU CHRONOMÈTRE 0,5 point				
REMARQUES				
TOTAL sur 12 points				

Nom de l'évaluateur:

Signature:

Fiche n°6 : BARÈME DESTINÉ A L'ÉVALUATEUR
--

Sujet : Étude de la cinétique d'une réaction par spectrophotométrie**NOTATION**

Elle s'effectue en deux parties:

pendant l'épreuve : évaluation des compétences à manipuler	12 points
après l'épreuve : lecture de la fiche du candidat	8 points

Barème à utiliser pour exploiter la fiche d'observation pendant les manipulations effectuées par le candidat :

Compétences à manipuler (12 points)**Barème à utiliser pour noter le fiche du candidat (8 points)**

- Question 2 :

Le point est dans la courbe d'étalonnage	0,5 point
--	-----------

- Question 3 :

Courbe bien tracée	1 point
--------------------	---------

- Question 4 :

- deux ou trois tangentes sont tracées	1 point
--	---------

- la variation de la vitesse est correctement exprimée	2 points
--	----------

- le temps de demi réaction est correctement repéré	1 point
---	---------

- la concentration en ions permanganate est correcte en utilisant les 2 courbes	1 point
---	---------

- on reste dans le domaine de la courbe d'étalonnage dans la suite de l'expérience puisque la transformation de l'ion permanganate en ion manganèse II se traduit par une décoloration. La courbe d'étalonnage est limitée à des concentrations de $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, on ne peut donc rien conclure pour des valeurs d'absorbance inférieure à 0,1.	1,5 points
---	------------